

超急冷下における中間状態を経由した PPS の等温結晶化挙動

名工大 丹澤和寿

[緒言] ガラス転移点近傍での構造形成については、古くよりジュール構造やスメクティック相の出現が報告されており、また、冷結晶化過程においては、高温からの直接の急冷過程と比較して桁違いの結晶核が生成されることも知られている。さらに近年では、これらの構造形成過程の背景にはスピノーダル分解があり、結晶化の前駆段階として関与しているという報告もなされている。しかしながら、その本性、特に構造形成過程のダイナミクスについては今だ明らかになっていない。我々はこれらの点を明らかにするため、自作した温度ジャンプ型ホットステージによりポリパラフェニレンスルフィド (PPS) 薄膜の超急冷下での相転移・結晶化挙動観察を近年行っている。

[実験] 試料とする PPS 薄膜は、 α クロロナフタレン溶液から溶媒キャスト法により円形カバーガラス上に作成し、偏光顕微鏡観察、Hv 光散乱実験を行った。偏光顕微鏡観察では、光路内に Sénarmont 補償板を挿入しアナライザーを 70 度回転することで複屈折による濃淡を維持したままコントラストを改善している。Hv 光散乱実験では He-Ne レーザーを光源とし、スクリーンに映した散乱像を NIKON D3 14bit-raw モードで撮影した画像から散乱強度を読み取っている。また、アルミパン中に直接キャストした試料について示差走査熱量計 (RIGAKU DSC8230) による熱分析を行った。熱分析は、十分に長い時間結晶化温度に保持した試料に加え、今回は、ある時間結晶化温度に保持した後に急冷した試料でも測定を行った。使用した PPS 試料のガラス転移点は 78°C 前後である。

[結果と考察] これまでの観察結果では、105°C 以上の温度に急冷して保持した場合には通常の球晶の発達が確認されているが (Figure 1), 100°C, 95°C への急冷では球晶の発達は認められていない。これは、単に球晶サイズが顕微鏡分解能以下となったために観察できないということではなく、一旦中間的なドメインが核形成-成長過程により発達し、その後、その一旦形成されたドメインを破壊して安定結晶相と見られる微結晶群へと転移していくという二段階の構造形成プロセスを経るということがわかっている。Figure 2 に 95°C の場合のドメインの時間発展の様子を示す。8hours 当たりで認められるドメイン構造はその後の再配列によって消滅し、最終的にはドメインをともしない安定な微結晶群へと完全に転移している。この中間的なドメインは核形成-成長型の時間発展をすることから、スピノーダル分解的な相分離とは考えにくい。これらの中間的なドメインの発達速度は通常の球晶の成長速度から予測されるものよりも数倍程度速い。このことと、保持温度がガラス転移温度に近く分子の運動性が大きく低下していることを考え合わせると、通常の折り畳み鎖結晶を生成する場合のような大がかりな分子の再配列がおきているとは考えにくく、房状ミセル構造に類するものが最初にドメイン構造をとって発達し、その後、そのミセルを核として安定結晶相へと転移するために、顕微鏡で観察可能なサイズの結晶集合体が発達しないものと予想される。

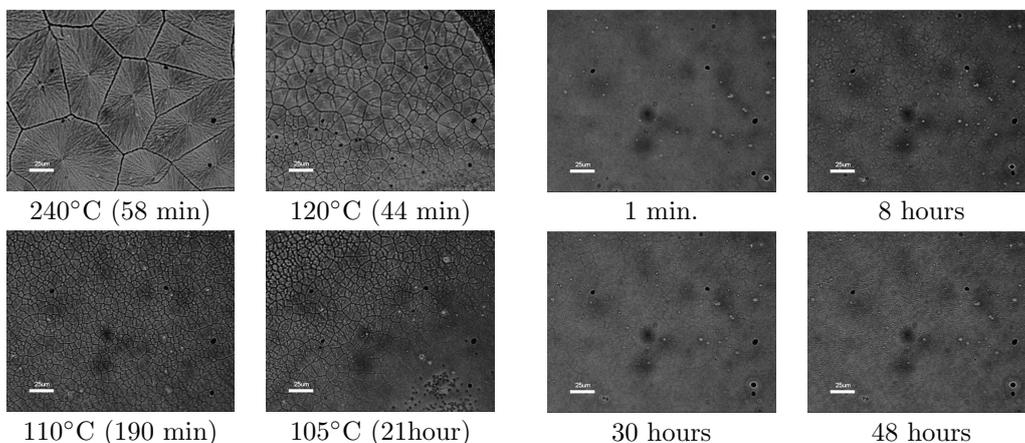


Figure 1: Spherulites of PPS grown at higher crystallization temperatures ($\geq 105^\circ\text{C}$).

Figure 2: Time development of PPS crystalline domain grown at 95°C.

十分に結晶化温度に保持した試料の熱分析では、280°C 付近の高温融解ピークとほぼ結晶化温度に等しい低温融解ピークが存在し、190°C~220°C の範囲には中間融解ピークも存在する。Figure 3 にこれらの融解ピークの Hoffman-Weeks プロットを示す。図中の数字は勾配をあらわす。中間融解ピークは勾配が 0.36 であることから、このピークは結晶化初期厚の 2 倍に厚化した成分からの寄与と考えられ、 $\delta l/l \sim 0.4$ 程度と見積もられる。これに対し、低温ピークの勾配はほぼ 1 であることから $\delta l \sim 0$ であり、中間融解ピークに寄与する成分とは別の由来を持つ特殊な成分からの寄与と考えられる。この低温融解ピーク面積の結晶化温度依存性は Figure 4 に示すとおり 170°C 以下で急激な増加を見せている。これはおそらく、温度低下に伴い分子鎖の運動性が低下することで結晶化の際に十分な再配列ができなかったことにより、結晶化可能な最小厚を持つ結晶成分が増加しているものと考えられる。Figure 4 にみえたとおり、この効果は結晶化温度が下がるにつれて大きくなり、105°C 付近で限界値を越え、通常の方法では球晶化が不可能となり、より速度論的に有利な中間層を経由する結晶化プロセスを取るものと予想している。

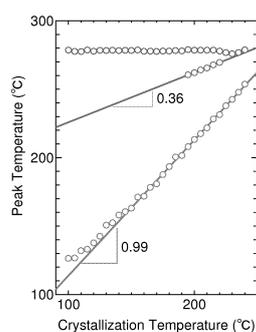


Figure 3: Hoffman-Weeks plot of PPS melting temperatures.

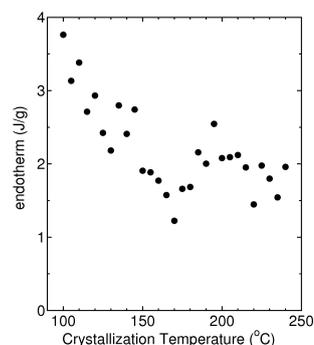


Figure 4: Temperature dependence of endotherm at the lowest melting peak.

Figure 5, 6 には結晶化温度での保持時間を変えて急冷した試料の熱分析の結果を示す。Figure 5,6 では結晶化温度 105°C と 95°C の場合の結晶化ピーク温度と単位質量当たりの結晶化熱が保持時間の関数としてプロットしてある。いずれも時間とともに結晶化が進行しているので結晶化熱は時間とともに減少するが、球晶が観察されている最低の温度である 105°C の場合は、結晶化が進行してもピーク温度はほとんど動かず、結晶化の最終段階になってようやく 1K 程度の低下をするのみである。したがって、球晶が生成するような温度域では、結晶化が進行しても未結晶化領域の融液相は初期状態から大きくは変化していないと考えられる。これに対し、中間層が生成される 95°C の場合は、初期段階から結晶化ピーク温度は大きく低下をはじめており、初期の段階から未結晶領域の融液相に変化が生じていることが推測される。また、ピーク面積は中間層が生成していると考えられる時間域では変化があまり見られず、このことから中間層の熱的性質は結晶より融液に近いものと考えられ、この点は液晶の転移熱の振る舞いと類似している。

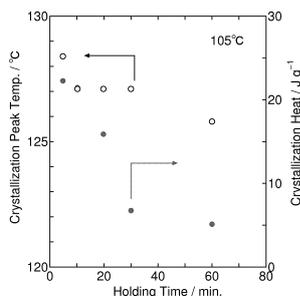


Figure 5: Holding time dependence of crystallization peak temperature and crystallization heat. $T_c = 105^\circ\text{C}$.

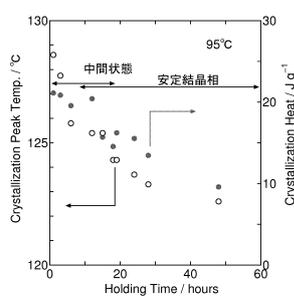


Figure 6: Holding time dependence of crystallization peak temperature and crystallization heat. $T_c = 95^\circ\text{C}$.